ÜBER

DIE EINWIRKUNG VON CITRATLÖSUNGEN

AUF

TRIMETALLPHOSPHATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
FREIBURG I. B.

EINGEREICHT

VON

CARL ANTZ.

MÜNCHEN.
THEODOR ACKERMANN.
—
1882.

ÜBER

DIE EINWIRKUNG VON CITRATLÖSUNGEN

AUF

TRIMETALLPHOSPHATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT
FREIBURG I. B.

EINGEREICHT

VON

CARL ANTZ.

MÜNCHEN.
THEODOR ACKERMANN.
—
1882.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München ausgeführt, und erlaube ich mir Herrn Professor Dr. Erlenmeyer für die werthvollen Rathschläge, die er mir hierbei angedeihen liess, hiemit meinen besten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0054

Auf den Vorschlag von Liebig stellte man zuerst Superphosphate durch Behandeln von gebrannten Knochen oder Guano mit Schwefelsäure dar; hiedurch wurde die Überführung der in genannten Düngemitteln enthaltenen in Wasser unlöslichen Trimetallphosphate in wasserlösliche Monometallphosphate bezweckt. Als man nun nach der Entdeckung ausgedehnter Phosphoritlager die in diesen Mineralien enthaltenen Trimetallphosphate durch Behandeln mit Schwefelsäure ebenfalls in wasserlösliche Monometallphosphate überführte und diese mineralischen Superphosphate mit in den Kreis der käuflichen Düngerpräparate hereinzog, machte man die unangenehme Bemerkung, dass ein Theil der — nach dem Aufschliessen — anfangs wasserlöslich gewesenen Monometallphosphate nach einiger Zeit wieder in eine in Wasser unlösliche Form übergegangen war.

Der Grund des „Zurückgehens", wie man diesen Process nennt, wurde nun von verschiedenen Chemikern zu ermitteln versucht und es war besonders Fresenius, der in seinem berühmt gewordenen „Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger" die chemischen Processe bei dem „Zurückgehen" auseinanderzusetzen suchte und sich hierüber folgendermassen ausspricht:

„Die bekannte Thatsache, dass in den Superphosphaten die Menge der löslichen Phosphorsäure je nach der Bereitungsweise jener, langsam oder schneller, in

grösserem oder geringerem Grade, abnimmt und welche man mit dem Ausdrucke des Zurückgehens bezeichnet, hat zu vielfachen Versuchen Veranlassung gegeben, die Ursache dieser Zersetzung zu erklären, und den Grad derselben zu bestimmen.

Was nun die Ursache betrifft, so suchte man dieselbe (wie z. B. Ch. Graham) darin, dass der saure phosphorsaure Kalk nach und nach eine gewisse Menge des im Superphosphate enthaltenen Eisenoxyds und der Thonerde, unter Ausscheidung von basischem Wasser, aufnehme und so aus einer löslichen sauren Verbindung in eine s. g. neutrale und unlösliche übergehe.

Von Anderen wird die Sache in der Weise aufgefasst, dass sie annehmen, der saure phosphorsaure Kalk zersetze sich mit einer äquivalenten Menge von unaufgeschlossen gebliebenen basisch phosphorsaurem Kalk nach der Gleichung:

$$3\ CaO, PO_5 + \left.\begin{matrix} CaO \\ 2HO \end{matrix}\right\} PO_5 = 2\left(\left.\begin{matrix} 2CaO \\ HO \end{matrix}\right\} PO_5\right)$$

zu 2 Aeq. s. g. neutralem phosphorsaurem Kalk. Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass jeder der beiden Processe eintreten kann, oder — je nach den Umständen — dass beide zugleich zur Wirkung kommen. Welche Ansicht man aber auch über die Natur der Verbindung, in welcher die zurückgegangene Phosphorsäure enthalten ist, hegen mag, so viel steht fest, dass diese Verbindung leichter löslich ist, als der basisch phosphorsaure Kalk der Phosphorite, soweit derselbe noch unaufgeschlossen in den Superphosphaten enthalten ist, und es erklärt sich so einestheils die Thatsache, dass die Wirkung der Superphosphate nicht blos von der Menge der wirklich im Augenblick der Anwendung löslich vorhandenen Phosphorsäure abhängt, sondern auch, dass die zurückgegangene Säure — mehr als einer entsprechenden Menge unaufgeschlossenen Phosphorit entsprechen würde — an der Wirkung theilnimmt."

Die von anderer Seite versuchten Erklärungen der chemischen Processe beim Zurückgehen enthalten kaum etwas erwähnenswerthes Neues.

Um nun der Lösung dieser nicht nur für die Praxis, sondern auch für die Wissenschaft wichtigen Frage von wissenschaftlichem Standpunkte aus etwas näher zu treten, wurde ich von Herrn Professor Erlenmeyer veranlasst, die verschiedenen Lösungsmittel, welche man für die Bestimmung des Dicalciumphosphates vorgeschlagen hatte, in ihrem Verhalten zu dem Tricalciumphosphat und den verschiedenen andern Trimetallphosphaten, die möglicherweise in den Superphosphaten enthalten sein können zu studiren, weil hier am ehesten ein Aufschluss über die chemische Wirkungsweise jener Lösungsmittel zu erwarten war.

Die Versuche wurden zunächst mit den Trimetallphosphaten des Calciums, Magnesiums, Eisens (Oxyd und Oxydul) der Thonerde und des Mangans angestellt. Die Darstellung genannter Phosphate erfolgte nach den zunächst zu beschreibenden Methoden.

I. Darstellung der dreibasisch phosphorsauren Salze.

1) Tricalciumphosphat.

Da das käufliche krystallisirte Chlorcalcium stets grössere oder kleinere Mengen Chlormagnesium enthält, konnte es zur Darstellung von Tricalciumphosphat nicht verwendet werden. Um eine magnesiumfreie Chlorcalciumlösung zu erhalten wurde die, bei der Kohlensäuredarstellung aus Cararamarmor restirende Lauge unter Kochen mit Kalkmilch im Überschuss versetzt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt. Ein Theil der so erhaltenen Lösung, entsprechend 50 gr Ca Cl_2 wurde nun mit Ammoniak bis zur stark alkalischen

Reaction und dann mit überschüssigem gewöhnlichem phosphorsaurem Natron (133 gr $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$, also ein Viertel mehr als zur Bildung von Tricalciumphosphat nöthig wäre) versetzt, der entstandene gelatinöse Niederschlag zunächst mehreremale decantirt, hierauf colirt und mittels der hydraulischen Presse von der Mutterlauge befreit; die Presskuchen rührte man mit Wasser an und wusch den Rückstand auf dem Saugfilter solange mit kaltem Wasser aus, bis im Filtrat mit salpetersaurem Silber keine Chlorreaction mehr eintrat. Der so gereinigte Niederschlag wurde auf einem porösen Thonteller bei einer Temperatur von 20—25° getrocknet.

Zur Analyse wurde ein Theil des Salzes geglüht, da es bei der grossen Hygroscopicität desselben nicht möglich war ein lufttrockenes Produkt zu erhalten.

0,4492 gr werden in Salzsäure gelöst, mit essigsaurem Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages versetzt, letzterer mit einigen Tropfen Essigsäure gelöst und Kalk mit oxalsaurem Ammon beim Kochen gefällt; das Filtrat hievon wurde auf dem Wasserbad concentrirt, Ammoniak zugegeben und Phosphorsäure mit Magnesiamixtur bestimmt.

0,4492 gr gaben: 0,2461 gr CaO = 54,78% CaO
und: 0,3176 gr $Mg_2P_2O_7$ = 45,17% P_2O_5.

Berechnet für $Ca_3(PO_4)_2$:	Gefunden:
54,19% CaO	54,78%
45,80% P_2O_5	45,17%

Die Differenz rührt von einem geringen Gehalt an kohlensaurem Kalk her.

2) Trimagnesiumphosphat.

Zu einer Lösung von 205 gr schwefelsaurer Magnesia: $MgSO_4 + 7\ H_2O$ wurden 121 gr dreibasisch phosphorsaures Natron (ein Drittel mehr als theoretisch nothwendig) gegeben; letzteres erhielt man durch Zusammenbringen einer Lösung von 264 gr $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$

mit 30 gr Aetznatron; der krystallinische Niederschlag wurde auf die, bei Darstellung von Tricalciumphosphat bereits angegebene Weise gereinigt und solange mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter ausgewaschen, bis im Filtrat mittels Chlorbarium keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war.

1,2155 gr des nur zwischen Filtrirpapier abgepressten Niederschlages verloren beim Glühen: 0,7305 gr H_2O = 60,10%. Die weitere Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des Salzes in Chlorwasserstoffsäure gelöst durch Übersättigen mit Ammoniak phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt, und im Filtrate hievon die noch in Lösung befindliche Magnesia mit einer verdünnten Phosphorsäurelösung bestimmt wurde.

0,998 gr gaben: 0,338 gr $Mg_2P_2O_7$ = 21,65% P_2O_5
hieraus berechnet: = 12,19% MgO
im Filtrate: 0,1645 gr $Mg_2P_2O_7$ = 5,93% MgO.
Aus der ob. mitgetheilt. H_2O-Bestimmung: 60,10% H_2O.

Aus der Analyse ergibt sich die Formel:
$Mg_3(PO_4)_2 + 22\,H_2O$.

Hiefür berechnet:	Gefunden:
21,58% P_2O_5	21,65%
18,24% MgO	18,12%
60,18% H_2O	60,10%.

Es ist dies somit das von Stein bereits erhaltene, auf etwas andere Weise dargestellte Salz*; beim Trocknen an der Luft bis zu constantem Gewicht gibt es einen Theil seines Krystallwassers ab, denn

0,3735 gr verloren b. Glühen 0,2165 gr H_2O = 57,96%
und 0,4507 gr „ „ „ 0,2618 „ „ = 58,08%.

Das lufttrockene Salz entspräche sonach der Formel:
$Mg_3(PO_4)_2 + 20\,H_2O$; hiefür berechnet: 57,87% H_2O.

* Liebigs Annalen Bd. 187, S. 79

Vor der Darstellung dieses Salzes wurde das Trimagnesiumphosphat nach der Angabe von Stein* zu erhalten versucht, jedoch mit dem Unterschiede, dass in vorliegendem Falle nur die zur Bildung von Trimagnesiumphosphat nothwendige Menge phosphorsaures Natron zugegeben wurde, während Stein das Vierfache der theoretischen Menge anwendet. Eine Lösung von 205 gr schwefelsaurer Magnesia $MgSO_4 + 7\,H_2O$ wurde mit 205 gr $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ gefällt und mit doppelt kohlensaurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Das Waschwasser des wie bei den vorher beschriebenen Salzen gereinigten krystallinischen Niederschlages gab schliesslich mit Chlorbarium keine Schwefelsäurereaction mehr, dagegen entstand hierin sowohl mit molybdänsaurem Ammon, als auch mit Ammoniak ein beträchtlicher Niederschlag, woraus hervorging, dass sich das Salz darin löste. Nach dem Absaugen und Trocknen zeigte eine wässerige Lösung hievon mit neutralem salpetersaurem Silber deutlich saure Reaction, wodurch bewiesen war, dass es kein dreibasisches Salz sei.

Die Analyse wurde in derselben Weise, wie beim Trimagnesiumphosphat ausgeführt.

1,442 gr gaben: 0,6165 gr $Mg_2P_2O_7 = 27{,}34\,\%\ P_2O_5$

hieraus berechnet: $= 15{,}40\,\%\ MgO$

im Filtrate hievon gefunden:

0,135 gr $Mg_2P_2O_7 = 3{,}37\,\%\ MgO$

0,9910 gr verloren beim Glühen:

0,5295 gr $H_2O = 53{,}43\,\%\ H_2O$.

Aus der Analyse leitet sich die Formel ab:

$Mg_5H_2(PO_4)_4 + 30\,H_2O$.

Hiefür berechnet:	Gefunden:
27,25 % P_2O_5	27,34 %
19,19 % MgO	18,77 %
53,55 % H_2O	53,43 %.

* Liebigs Annalen Bd. 187, S. 79.

Das Salz ist also Ditrimagnesiumphosphat, analog dem von Erlenmeyer* dargestellten Ditrimanganphosphat und seine Constitution demnach:

$$\begin{array}{l} Mg{=}PO_4 \\ Mg{<}_{HPO_4} \\ Mg{<}_{HPO_4} \\ Mg{=}PO_4 \end{array}$$

Unter dem Mikroskop zeigt es deutlich krystallinische Structur, vom Habitus des Stein'schen Salzes.

3) Gefälltes Triferriphosphat.

Zu einer Lösung von 53 gr Eisenchlorid: $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$ wurden 105 gr $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ (die Hälfte mehr als zur Bildung von Triferriphosphat nothwendig) gegeben; der schleimige, gelbe Niederschlag wurde auf dem Saugfilter solange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit salpetersaurem Silber keine Chlorreaction mehr zeigte, was nach einigen Stunden erreicht war. An der Luft getrocknet stellt das Salz ein Pulver von blassgelber Farbe dar. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des lufttrockenen Salzes in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und das Eisen mit Schwefelammonium gefällt; nach längerem Stehen wurde das erhaltene Schwefeleisen abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak als Oxydhydrat abgeschieden; die Phosphorsäure wurde im Filtrate vom Schwefeleisen mit Magnesiamixtur bestimmt.

0,4591 gr gaben: 0,1596 gr Fe_2O_3 = 34,76% Fe_2O_3
und: 0,2216 gr $Mg_2P_2O_7$ = 30,86% P_2O_5
0,2605 gr verloren beim Glühen:
0,0725 gr H_2O = 34,44% H_2O.

* Liebigs Annalen Bd. 190, S. 189.

Daraus resultirt die Formel:

$Fe_2(PO_4)_2 + 9\,H_2O$.

Hiefür berechnet:	Gefunden:
34,48% Fe_2O_3	34,76%
30,60% P_2O_5	30,86%
34,91% H_2O	34,44%.

Rammelsberg* stellte dieses Salz zuerst durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydammoniak mit überschüssigem phosphorsaurem Natron dar und fand in dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Produkt: 1 Mol. Wasser, sprach aber die Vermuthung aus, dass es über Schwefelsäure allein getrocknet wahrscheinlich noch 5 Mol. Wasser enthalte. Zur Entscheidung dieser Frage wurden 0,8518 gr des lufttrockenen Salzes über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie 0,1248 gr Wasser = 14,65% verloren; nach Abzug vom Wassergehalt des lufttrockenen Salzes bleiben: 19,79% H_2O, woraus sich für das exsiccatortrockene Salz: 23,19% H_2O berechnen, sonach entspräche dasselbe der Formel: $Fe_2(PO_4)_2 + 5\,H_2O$; hiefür berechnet: 22,95% H_2O. Die Vermuthung Rammelsbergs wird also hiedurch bestätigt.

4) Erlenmeyers Triferriphosphat.

Dasselbe wurde nach der von Erlenmeyer** angegebenen Methode, durch Eintragen von Eisenhydroxyd (erhalten durch Fällen einer Lösung von Eisenchlorid mit Ammoniak) in 48procentige Phosphorsäure dargestellt; die anfangs klare Lösung schied bei genügender Zugabe von Eisenhydroxyd nach längerem, starken Erhitzen auf dem Wasserbade einen schönen, schwach rosa gefärbten krystallinischen Niederschlag ab, der sich aber nur äusserst schwierig von noch anhaftender

* Liebigs Annalen Bd. 56, S. 211.

** Liebigs Annalen Bd. 194, S. 194.

Phosphorsäure trennen liess; erst nach wochenlangem Decantiren und schliesslichem Auswaschen mit heissem Wasser konnte die Phosphorsäure vollständig entfernt werden.

Während der Darstellung dieses Salzes wurden bereits Versuche über die Einwirkung von saurer Citratlösung auf schon erhaltene Trimetallphosphate angestellt und gefunden, dass sich das durch Fällung gewonnene Triferriphosphat in derselben sehr leicht auflöse. Diese Thatsache wurde nun bei der Analyse des Erlenmeyerschen Salzes in der Weise verwendet, dass eine abgewogene Menge desselben mit saurer Citratlösung (50 ccm) bei einer Temperatur von 35—38° auf dem Wasserbade zum Zweck der Lösung digerirt wurde; letztere erfolgte, nachdem die Temperatur des Warmbades auf 70° gebracht, und etwa weitere 20 ccm saurer Citratlösung zugegeben worden waren, nach 5 Stunden. Aus dieser Lösung wurde nach vorheriger Zugabe von Ammoniak die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt, aus dem Filtrate hievon das Eisen mittelst Schwefelammonium abgeschieden und nach erfolgter Oxydation durch Salpetersäure mit Ammoniak als Oxyd bestimmt.

0,5895 gr gaben: 0,3386 gr $Mg_2P_2O_7$ = 36,72% P_2O_5
und: 0,2427 gr Fe_2O_3 = 41,17% Fe_2O_3.

0,3142 gr verloren beim Glühen:
0,0694 gr H_2O = 22,08% H_2O.

Hieraus leitet sich die Formel ab:
$Fe_2(PO_4)_2 + 5\,H_2O$.

Hiefür berechnet:	Gefunden:
36,22% P_2O_5	36,72%
40,81% Fe_2O_3	41,17%
22,95% H_2O	22,08%.

In dem von Erlenmeyer dargestellten Salze wurde etwas zuviel P_2O_5 im Verhältniss zu Fe_2O_3 gefunden, was sich durch das schwierige und mühevolle Auswaschen leicht erklären lässt.

0,5719 gr über Schwefelsäure getrocknet verloren: 0,0133 gr H_2O = 2,32% ; daraus berechnet für das exsiccatortrockene Salz: 20,21% H_2O ; letzteres entspricht somit der von Erlenmeyer hiefür aufgestellten Formel: $Fe_2(PO_4)_2 + 4\,H_2O$; dafür berechnet: 19,25% H_2O.

5) Triferriferrophosphat.

Eine Lösung von 100 gr schwefelsaurem Eisenoxydul: $FeSO_4 + 7\,H_2O$ wurde mit 106 gr $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ (ein Viertel mehr, als zur Bildung von $Fe_3(PO_4)_2$ nothwendig) gefällt; der sich bildende Niederschlag ist im ersten Moment weiss, nimmt aber sofort eine bläuliche Färbung an, die allmählich in Dunkelblau übergeht; derselbe wurde — auf schon mehrfach erwähnte Weise — gereinigt und das vom Saugfilter ablaufende Waschwasser zeigte schliesslich keine Schwefelsäurereaction mehr. Das an der Luft bis zu constantem Gewicht getrocknete Salz bildet ein Pulver von dunkelblauer Farbe. — Zur Bestimmung des Oxydulgehaltes wurden abgewogene Mengen des Salzes unter Einleiten von Kohlensäure in Schwefelsäure gelöst und mit einer stark verdünnten Chamäleonlösung titrirt.

Titre = 0,008082, gestellt auf metallisches Eisen zu 99,6% Fe.

1) 0,195 gr brauchten zur Oxydation 4,11 ccm = 16,99% FeO
2) 0,2505 „ „ „ „ 5,20 „ = 16,77% „
3) 0,2613 „ „ „ „ 5,55 „ = 17,16% „

Das Mittel hieraus = 16,97% FeO.

Zur Bestimmung des Gesammtgehaltes an Eisen und Phosphorsäure wurde eine abgewogene Menge in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, das Eisen mit Schwefelammonium abgeschieden und als Schwefeleisen bestimmt. — Im Filtrate bestimmte man die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur. Der Wassergehalt wurde durch direkte Wasserbestimmung ermittelt; hiebei ver-

wandelte sich die dunkelblaue Farbe des Salzes in eine rothbraune.

0,5918 gr gaben: 0,2599 gr $Mg_2P_2O_7$ = 28,08% P_2O_5
und: 0,2886 gr FeS
= 43,94% Fe_2O_3; nach Abzug der dem Oxydul entsprechenden Menge
Oxyd = 18,85% bleiben: 25,09% Fe_2O_3.

Zur Wasserbestimmung wurden verwendet: 0,2925 gr; diese verloren:
0,0847 gr H_2O = 28,95% H_2O.
Eisenoxydulgehalt = 16,97% FeO.

Die 2. Analyse wurde in analoger Weise ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass das Schwefeleisen mit Salpetersäure oxydirt und dann mit Ammoniak gefällt wurde.

0,374 gr gaben: 0,1641 gr $Mg_2P_2O_7$ = 28,04% P_2O_5
und: 0,1665 gr Fe_2O_3
= 44,51% Fe_2O_3; nach Abzug der dem Oxydul entsprechenden Menge
Oxyd = 18,85% bleiben: 25,66% Fe_2O_3.

Zur direkten Wasserbestimmung wurden verwendet: 0,3402 gr;
diese verloren: 0,0985 gr H_2O = 28,96% H_2O
Eisenoxydulgehalt = 16,97% FeO.

Da sowohl im Schwefeleisen, als auch im Eisenoxyd geringe Mengen Phosphorsäure nachweisbar waren, wurde letztere in einer besonderen Portion nach der Molybdänmethode bestimmt.

0,4012 gr gaben: 0,1786 gr $Mg_2P_2O_7$ = 28,38% P_2O_5.

Aus diesen Analysen leitet sich die Formel ab:

$$(Fe_2O_3)_4\,(FeO)_6\,(P_2O_5)_5 + 40\,H_2O.$$

Hiefür berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
28,37% P_2O_5	28,08%	28,04%	28,38%
25,57% Fe_2O_3	25,09%	25,66%	—
28,77% H_2O	28,95%	28,96%	—
17,26% FeO	16,97%	16,97%	—

Es ist wahrscheinlich, dass sich zuerst ein Ditriferrophosphat von der Zusammensetzung:

Fe=Fe Fe=Fe Fe=Fe Fe=Fe Fe=Fe Fe=Fe Fe=Fe
\\ ∧ // ∧ ∧ // ∧ ∧ ∧ /
PO_4 PO_4 PO_4 HPO_4 PO_4 PO_4 HPO_4 PO_4 PO_4 PO_4

gebildet hat, das dann unter dem Einfluss von Sauerstoff und Wasser zu folgendem Salz oxydirt wurde:

OH OH OH OH OH OH
| | | | | |
Fe=Fe Fe—Fe Fe—Fe Fe=Fe Fe—Fe Fe—Fe Fe=Fe
\\ ∧ // \\ ∧ // \ // \\ / \\ ∧ // \\ ∧ //
PO_4 PO_4 PO_4 PO_4 PO_4 PO_4 PO_4 PO_4 PO_4 PO_4

das Salz zeigt unter dem Mikroskop kryptokrystallinische Struktur.

0,846 gr verloren über Schwefelsäure getrocknet: 0,060 gr H_2O = 7,09% ; hieraus berechnet für das exsiccatortrockene Salz: 23,53% H_2O; letzterem käme sonach die Formel zu: $(Fe_2O_3)_4\,(FeO)_6\,(P_2O_5)_5 + 30\,H_2O$; hiefür berechnet: 23,25% H_2O.

Rammelsberg gibt in Poggendorfs Annalen* die Zusammensetzung eines ähnlichen Salzes an von der Formel: $(Fe_2O_3)_3\,(FeO)_6\,(P_2O_5)_4 + 24\,H_2O$.

Berechnet hiefür:		Gefunden:
29,83%	P_2O_5	31,20%
25,06%	Fe_2O_3	25,58%
22,55%	FeO	21,29%
22,56%	H_2O	21,93%.

Aus der stark sauer reagirenden Mutterlauge dieses Salzes schied sich nach einigen Tagen ein gelblicher Niederschlag ab, der ausgewaschen und getrocknet ein Pulver von hellgelber Farbe darstellt. — Eine abgewogene Menge dieses Salzes wurde zum Zweck der Analyse mittelst saurer Citratlösung in Lösung gebracht, was aber, analog dem Erlenmeyer'schen Triferriphosphat erst nach einigen Stunden, bei weiterer Zugabe von

* Bd. 64, S. 416.

60 ccm Citratlösung, nachdem die Temperatur des Wasserbades schliesslich auf 70° erhöht worden war, erreicht werden konnte.

Die Analyse wurde ebenso, wie beim Erlenmeyerschen Triferriphosphat ausgeführt.

0,4091 gr gaben: 0,2051 gr $Mg_2P_2O_7$ = 32,04% P_2O_5
und: 0,1485 gr Fe_2O_3 = 36,29% Fe_2O_3
0,2245 gr verloren durch Glühen:
0,0705 gr H_2O = 31,40% H_2O.

Eine salzsaure Lösung des Salzes gab mit Ferricyankalium eine grünliche Färbung und enthält dasselbe demnach geringe Mengen Eisenoxydul. – Aus obiger Analyse berechnet sich die Formel: $Fe_2(PO_4)_2 + 7{,}5\ H_2O$;

hiefür berechnet:

32,49% P_2O_5
36,61% Fe_2O_3
30,89% H_2O.

6) Trimanganophosphat.

Eine Lösung von 171 gr schwefelsaurem Manganoxydul: $MnSO_4 + 5\ H_2O$ wurde mit 253 gr $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$ (um die Hälfte mehr, als theoretisch nöthig) gefällt. Der sich schwer absetzende Niederschlag konnte nur durch Absaugen mittelst einer heberartigen Vorrichtung von der Mutterlauge getrennt werden. Das Waschwasser des, wie bei der Darstellung der vorherbeschriebenen Phosphate, gereinigten Salzes zeigte nach längerem Decantiren keine Schwefelsäurereaction mehr. — Auf porösen Thontellern bei gewöhnlicher Temperatur bis zu constantem Gewicht getrocknet, stellt dieses Präparat ein schwach rosa gefärbtes weissliches Pulver dar, das von dem Erlenmeyer'schen Triferriphosphat nicht zu unterscheiden ist. — Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des Salzes in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, Mangan mit Schwefelammonium abgeschieden und nach

zweitägigem Stehen filtrirt; diese Methode der Trennung von Mangan und Phosphorsäure lieferte jedoch sehr ungenaue Resultate, da es auch nach stundelangem Auswaschen des Schwefelmangans mit schwefelammoniumhaltigem Wasser nicht möglich war, sämmtliche, dem Niederschlag anhaftende Phosphorsäure zu entfernen. Es wurde desshalb die von Gibbs* empfohlene Methode angewendet, wonach das Mangan in salzsaurer Lösung durch Zusatz von überschüssigem, gewöhnlichem phosphorsaurem Natron durch Kochen der mit Ammoniak übersättigten Lösung als phosphorsaures Ammonmanganoxydul bestimmt wird.

Die Phosphorsäure wurde in einer besonderen Portion nach der Molybdänmethode ermittelt.

0,466 gr gaben: 0,4125 gr $Mn_2P_2O_7$ = 44,33% MnO
0,2972 gr gaben: 0,1386 gr $Mg_2P_2O_7$ = 29,82% P_2O_5.
0,5945 gr verloren beim Glühen:
0,155 gr H_2O = 26,07% H_2O.

Aus dieser Analyse leitet sich die Formel ab:
$Mn_3(PO_4)_2 + 7\,H_2O$.

Hiefür berechnet:	Gefunden:
44,28% MnO	44,33%
29,52% P_2O_5	29,82%
26,19% H_2O	26,07%.

0,9782 gr des Salzes verloren über Schwefelsäure 0,1407 gr H_2O = 14,38%; daraus berechnen sich für das exsiccatortrockene Salz: 13,64% H_2O; letzteres entspricht somit der Formel: $Mn_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$; hiefür berechnet: 13,20% H_2O.

7) Trialuminiumphosphat.

Zu einer Lösung von 264 gr Ammoniakalaun: $Al_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + 24\,H_2O$ wurden 281 gr $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$ (ein Drittel mehr als die Theorie zur

* Fresenius Zeitschrift Bd. 7, S. 101.

Bildung von Trialuminiumphosphat verlangt) gegeben; da es nicht möglich war, durch Abpressen und Auswaschen den gallertartigen Niederschlag vollständig von Schwefelsäure zu befreien, musste derselbe nochmals in Salzsäure gelöst und nach Zugabe von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron mit Ammoniak gefällt werden. Erst nach wochenlangem Auswaschen auf dem Saugfilter konnte schliesslich ein chlorfreier Rückstand erhalten werden, der sich, wie aus nachstehender Analyse zu ersehen, durch das langedauernde Behandeln mit Wasser, unter Bildung eines basischen Salzes, zersetzt hatte. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des lufttrockenen Salzes in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt. Das Filtrat vom phosphormolybdänsaurem Ammon concentrirte man auf dem Wasserbade, brachte die sich ausscheidende Molybdänsäure mit Ammoniak in Lösung, wobei durch einen Ueberschuss von letzterem die Thonerde ausfiel; nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Aluminiumhydroxyds wurde dieses in Salpetersäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt.

0,5558 gr gaben: 0,2405 gr $Mg_2P_2O_7$ = 27,67% P_2O_5
und: 0,1740 gr Al_2O_3 = 31,30% Al_2O_3.

0,3998 gr verloren beim Glühen:
0,1636 gr H_2O = 40,92% H_2O.

Da die Thonerde nach dem Glühen über dem Gebläse nicht vollständig weiss war, wurde dieselbe nochmals in einer besonderen Portion, und zwar durch Lösen, des, wie bei der obigen Analyse erhaltenen, Aluminiumhydroxyds in Salpetersäure, Neutralisiren dieser Lösung und Ausfällen mit Schwefelammonium bestimmt; das so erhaltene Aluminiumoxyd war nach dem Glühen fast völlig weiss.

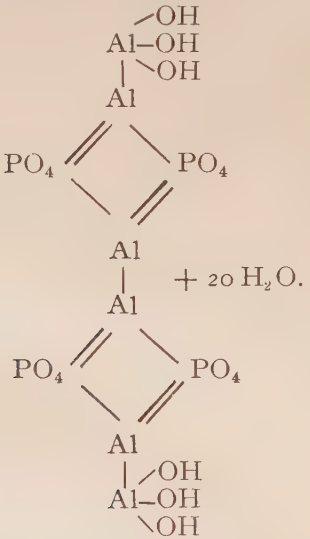
0,6464 gr gaben: 0,2006 gr Al_2O_3 = 31,03% Al_2O_3.

Aus diesen Analysen resultirt die Formel:

$(Al_2(PO_4)_2)_2\ Al_2O_3 + 23\ H_2O$;

hiefür berechnet:	gefunden: 1.	2.
28,28% P_2O_5	27,67	—
30,57% Al_2O_3	31,30	31,03
41,23% H_2O	40,92	—

Die Constitutionsformel für dieses Salz könnte man sich etwa folgendermassen denken:



Aus der Mutterlauge des bei der ersten Fällung erhaltenen Niederschlages, welche stark saure Reaction zeigte, schied sich beim Kochen ein amorpher Niederschlag aus, der heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen wurde. — Die Analyse des nicht völlig lufttrockenen Salzes wurde analog der vorhergehenden ausgeführt.

0,5965 gr gaben: 0,1162 gr Al_2O_3 = 19,48% Al_2O_3
und: 0,2371 gr $Mg_2P_2O_7$ = 25,41% P_2O_5
0,3659 gr verloren beim Glühen:
0,2009 gr H_2O = 54,90% H_2O.

Daraus leitet sich die Formel ab:
$Al_2(PO_4)_2 + 17\,H_2O$.

Hiefür berechnet:	Gefunden:
18,66% Al_2O_3	19,48%
25,78% P_2O_5	25,41%
55,55% H_2O	54,90%.

0,2987 gr des an der Luft bis zu constantem Gewichte getrockneten Salzes verloren beim Glühen: 0,1210 gr H_2O = 40,50%; das lufttrockene Salz entspricht somit der Formel: $Al_2(PO_4)_2 + 9H_2O$; hiefür berechnet: 39,90% H_2O.

II. Ueber die Einwirkung von saurer und neutraler, resp. ammoniakalischer citronensaurer Ammoniaklösung auf die dreibasisch phosphorsauren Salze.

Darstellung der verschiedenen Agentien.

a) Saure Citratlösung.

200 gr Citronensäure wurden mit Ammoniak neutralisirt, weitere 100 gr Citronensäure zugegeben und mit Wasser auf das specifische Gewicht 1,09 gebracht.

b) Neutrale Citratlösung.

200 gr Citronensäure wurden mit Ammoniak neutralisirt und mit Wasser bis zum spc. G. 1,09 verdünnt.

c) Ammoniakalische Citratlösung.

Dieselbe wurde durch Hinzufügen von 50 ccm gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit zu 1000 ccm neutraler Citratlösung — nach dem Vorschlag von Petermann — dargestellt.

d) Magnesiamischung.

Nach der Angabe von Märker (Fresenius Zeitschrift Bd. 12 S. 243) wurden 110 gr Chlormagnesium, 140 gr Chlorammonium in 1300 gr Wasser gelöst und hiezu 700 gr concentrirtes Ammoniak gegeben.

e) Molybdänlösung.

Dieselbe wurde nach Fresenius Angabe durch Lösen von 150 gr molybdänsaurem Ammon in 1000 ccm Wasser und Eingiessen der Lösung in 1000 ccm Salpetersäure von spc. G. 1,2 dargestellt.

Bei den Versuchen selbst wurde das Verfahren nach Petermann genau befolgt.

Das Verhältniss der zur Analyse genommenen Substanz und der zuzufügenden Citratlösung wurde so gewählt, dass zu 0,5 gr des betreffenden pulverisirten Phosphates 50 ccm der respectiven Citratlösung gegeben wurden. Dieses Gemisch digerirte man auf einem Wasserbade, das eine Temperatur von 35—38° hatte unter häufigem Umschütteln eine Stunde in einem 250 ccm fassenden Kölbchen. Blieb hiebei ein Theil des Salzes ungelöst, so wurde nach dieser Zeit das Kölbchen herausgenommen, erkalten gelassen, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und die Flüssigkeit filtrirt; vom Filtrate wurde sodann in je 100 ccm nach genügender Zugabe von Ammoniak durch 2 Analysen die in Lösung gegangene Phosphorsäure direct mit Magnesiamixtur bestimmt; allenfallsige Abweichungen von diesem Verfahren werden bei den betreffenden Versuchen erwähnt.

Einwirkung saurer Citratlösung auf die lufttrockenen Salze.

1) Auf Tricalciumphosphat.

Da das Salz bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam trocknete, wurde es in einen Raum, dessen Temperatur 20—25° betrug, gebracht, um so ein rascheres Trockenwerden desselben zu erreichen; wegen seiner bereits erwähnten bedeutenden Hygroscopicität wurde ein Theil des so erhaltenen Produktes für die Versuche in einem Glasröhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.

0,4105 gr des bei 20—25° getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0,0465 gr H_2O = 11,32%; daraus berechnet sich die Formel: 5 $Ca_3(PO_4)_2$ + 11 H_2O; hiefür berechnet: 11,32% H_2O.

0,792 gr des Salzes lösten sich in der sauren Citratlösung nach 40 Minuten vollständig auf.

2) Auf Trimagnesiumphosphat.

0,483 gr des Salzes war nach 10 Minuten völlig gelöst.

3) Auf Trialuminiumphosphat.

Von 0,4563 gr löste sich nur ein sehr kleiner Theil.

Gefunden: 100 ccm = 0,1825 gr.

Aus der 1. Bestimmung: 0,0031 gr $Mg_2P_2O_7$.

„ „ 2. „ 0,0029 „ „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel $Al_2(PO_4)_2$ + 9 H_2O berechneten Menge P_2O_5 = 34,97% gingen somit in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 3,08% P_2O_5.

„ „ 2. „ 2,88% „

4) Auf gefälltes Triferriphosphat.

0,5349 gr waren nach 35 Minuten vollständig gelöst. — Um die Anwendbarkeit von saurer Citratlösung zur Trennung von Phosphorsäure und Eisen zu untersuchen wurde die Analyse durchgeführt. In der mit Ammoniak übersättigten Lösung wurde die Phosphorsäure direct mit Magnesiamixtur gefällt, im Filtrate hievon das Eisen mit Schwefelammonium abgeschieden, das erhaltene Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt.

Gefunden:	Berechnet für $Fe_2(PO_4)_2$ + 9 H_2O:
0,1843 gr Fe_2O_3 = 34,45% Fe_2O_3	34,48%
0,2619 gr $Mg_2P_2O_7$ = 31,31% P_2O_5	30,60%.

5) Auf Erlenmeyers Triferriphosphat.

Von 0,573 gr löste sich, wie schon nach den Erfahrungen bei der Analyse des Salzes zu erwarten war, nur ein kleiner Theil auf.

100 ccm = 0,2292 gr der verwendeten Menge.

1. Bestimmung: 0,0064 gr $Mg_2P_2O_7$.

2. „ 0,0061 „ „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel: $Fe_2(PO_4)_2 + 5\,H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 36,22% gingen sonach in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 4,91% P_2O_5.

„ „ 2. „ 4,69% „

6) Auf Triferriferrophosphat.

0,5553 gr waren nach 30 Minuten vollständig gelöst.

7) Auf Trimanganophosphat.

0,4703 gr hatten sich nach 10 Minuten vollständig gelöst.

Einwirkung neutraler Citratlösung auf die lufttrockenen Salze.

1) Auf Tricalciumphosphat.

Von 0,5292 gr wurde ein grosser Theil gelöst.

100 ccm = 0,2116 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0740 gr $Mg_2P_2O_7$.

„ „ „ 2. „ 0,0746 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel: $5\,Ca_3\,(PO_4)_2 + 11\,H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 40,61% gingen in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 55,06% P_2O_5.

„ „ 2. „ 55,50% „

2) Auf Trimagnesiumphosphat.

Da das Salz 20 Mol. Wasser enthält, so wurden der Conformität halber statt 0,5 gr, 0,6326 gr entsprechend 0,5 gr Trimagnesiumphosphat mit 10 Mol. Wasser, verwendet; hievon wurde im Verlauf einer Stunde ein grosser Theil gelöst.

Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,0669 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0674 gr „
100 ccm = 0,2530 gr.

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel: $Mg_3(PO_4)_2 + 20\,H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 22,82% gingen in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 74,10% P_2O_5.
„ „ 2. „ 74,67% „

Der nach der einstündigen Digestion bleibende Rückstand bestand aus phosphorsaurer Ammonmagnesia; nach dem Auswaschen entwickelte eine Probe hievon mit Kalilauge gekocht Ammoniak, während eine salzsaure Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak einen bedeutenden Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia gab.

3) Auf Trialuminiumphosphat.

Von 0,4993 gr löste sich nur ein geringer Theil.
100 ccm = 0,1997 gr.

Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,0072 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0075 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel: $Al_2(PO_4)_2 + 9\,H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 34,97% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 6,57% P_2O_5.
„ „ 2. „ 6,86% „

4) Auf gefälltes Triferriphosphat.

0,5461 gr lösten sich im Verlauf einer Stunde völlig auf.

5) Auf Erlenmeyers Triferriphosphat.

Von 0,5778 gr wurde nur ein kleiner Theil gelöst.
100 ccm = 0,2311 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0076 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0076 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel: $Fe_2(PO_4)_2 + 5\,H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 36,22% wurden nach beiden Bestimmungen gelöst: 5,79% P_2O_5.

Wie aus den Analysen zu ersehen, wurde bei der Einwirkung neutraler Citratlösung eine grössere Menge P_2O_5 gelöst als durch saure; man liess desshalb auf dieses Phosphat auch eine ammoniakalische Citratlösung (nach Petermann) einwirken wodurch mehr P_2O_5 gelöst wurde, worüber später berichtet wird. —

6) Auf Triferriferrophosphat.

Von 0,585 gr löste sich nur ein Theil; der Rest ging in der bei der Analyse nicht zur Verwendung gekommenen Flüssigkeit nach zwei Tagen in Lösung.
100 ccm = 0,234 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0618 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0619 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel: $(Fe_2O_3)_4\,(FeO)_6\,(P_2O_5)_5 + 40\,H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 28,37% P_2O_5 gingen in Lösung:
Nach der 1. Bestimmung: 59,49% P_2O_5.
„ „ 2. „ 59,60% „

7) Auf Trimanganophosphat.

0,5461 gr setzten sich im Verlauf einer Stunde zu einem grossen Theil in das Doppelsalz $MnNH_4PO_4$ um. (Der nach dem Digeriren bleibende Rückstand entwickelte mit Kalilauge Ammoniak und eine salpetersaure Lösung hievon gab mit molybdänsaurem Ammon einen beträchtlichen Niederschlag.)
100 ccm = 0,2371 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0572 gr $Mg_2P_2O_7$.

„ „ „ 2. „ 0,0571 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel: $Mn_3(PO_4)_2 + 7\ H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 29,52% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 53,35% P_2O_5.

„ „ 2. „ 53,25% „

Im Filtrate von der phosphorsauren Ammonmagnesia sollte zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen der in Lösung gegangenen Phosphorsäure und des gebildeten Doppelsalzes, das Mangan bestimmt werden; allein sowohl mit Schwefelammonium, als auch beim Einleiten von Schwefelwasserstoff entstand darin kein Niederschlag, und widerspricht, diese auch schon von Spiller* beobachtete Thatsache der von Fresenius ausgesprochenen Behauptung**, dass das Mangan aus allen seinen Verbindungen durch Schwefelammonium abgeschieden werden könne. Auch der Versuch, das Mangan als Hyperoxydhydrat mit unterchlorigsaurem Natron in essigsaurer Lösung auszufällen, blieb ohne Resultat. — Reines Manganchlorür mit citronensaurem Ammon versetzt, gab weder mit Schwefelammonium noch mit unterchlorigsaurem Natron in essigsaurer Lösung einen Niederschlag. Der beim Fällen von Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron in essigsaurer Lösung entstehende Niederschlag löste sich in neutraler Citratlösung in kurzer Zeit vollständig klar auf.

Um den Einfluss des Wassergehaltes der beschriebenen Phosphate auf deren Löslichkeit in den verschiedenen Citronensäurepräparaten zu untersuchen, wurden erstere im Luftbade bei einer Temperatur von 50° bis zu constantem Gewichte erhitzt, wobei sie alle einen Theil ihres Wassergehaltes verloren.

* Fresenius Zeitschrift Bd. 3 S. 147.

** Dessen Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 1875. S. 254.

Einwirkung saurer Citratlösung auf die bei 50° getrockneten Salze.

1) Auf Tricalciumphosphat.

0,4667 gr des bei 50° getrockneten Salzes verloren beim Glühen: 0,0445 gr H_2O = 9,53%; daraus berechnete sich die Formel: 8 $Ca_3 (PO_4)_2$ + 15 H_2O; hiefür berechnet: 9,45% H_2O.

0,5120 gr waren nach 45 Minuten vollständig gelöst.

2) Auf Trimagnesiumphosphat.

1,8183 gr des bei 50° getrockneten Salzes verloren: 0,7219 gr H_2O = 39,70%; nach Abzug vom Wassergehalte des lufttrockenen Salzes bleiben: 18,26% H_2O; daraus berechnet für das bei 50° getrocknete Salz: 30,28% H_2O; daraus leitet sich die Formel für das bei 50° getrocknete Salz ab: $Mg_3(PO_4)_2$ + 6,5 H_2O; hiefür berechnet: 30,87% H_2O.

0,4687 gr waren nach 30 Minuten vollständig gelöst.

3) Auf Trialuminiumphosphat.

1,8607 gr des bei 50° getrockneten Salzes verloren: 0,3090 gr H_2O = 16,60%; nach Abzug vom Wassergehalt des lufttrockenen Salzes bleiben: 23,90% H_2O, woraus sich für das bei 50° getrocknete Salz 28,65% H_2O berechnen; hiefür die Formel: 2 $Al_2 (PO_4)_2$ + 11 H_2O; daraus berechnet: 28,87% H_2O.

Von 0,5029 gr lösten sich nur Spuren.

4) Auf gefälltes Triferriphosphat.

2,6415 gr des bei 50° getrockneten Salzes verloren: 0,3188 gr H_2O = 12,06%; diese abgezogen vom Procentgehalt des lufttrockenen Salzes bleiben: 22,38% H_2O, woraus sich 25,44% H_2O für das bei 50° getrocknete Salz berechnen; letzteres entspricht somit der Formel:

$Fe_2 (PO_4)_2$ + 6 H_2O; dafür berechnet: 26,34% H_2O.

0,489 gr waren nach 45 Minuten vollständig gelöst.

5) Auf Erlenmeyers Triferriphosphat.

1,7432 gr verloren bei 50° getrocknet: 0,0334 gr H_2O = 1,91%. Diese abgezogen vom Wassergehalt des lufttrockenen Salzes bleiben: 20,17% H_2O, woraus sich für das bei 50° getrocknete Salz 20,56% H_2O berechnen; hieraus leitet sich die Formel ab: $Fe_2(PO_4)_2 + 4{,}2\ H_2O$; hiefür berechnet: 20,02% H_2O.

Von 0,5147 gr wurde nur ein sehr kleiner Theil gelöst.

100 ccm = 0,2573 gr.

Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,0038 gr $Mg_2P_2O_7$.

„ „ „ 2. „ 0,0040 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel: $Fe_2(PO_4)_2 + 4{,}2\ H_2O$ berechneten Menge P_2O_5 = 37,60% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 2,51% P_2O_5.

„ „ 2. „ 2,63% „

6) Auf Triferriferrophosphat.

4,2827 gr verloren bei 50° getrocknet: 0,2307 gr H_2O = 5,38%; diese abgezogen vom Wassergehalt des lufttrockenen Salzes bleiben: 23,58% H_2O, woraus sich für das bei 50° getrocknete Salz 24,92% H_2O berechnen; hieraus resultirt die Formel: $(Fe_2O_3)_4(FeO)_6(P_2O_5)_5 + 33\ H_2O$; hiefür berechnet: 25,00% H_2O.

0,1823 gr waren nach 50 Minuten vollständig gelöst.

7) Auf Trimanganophosphat.

3,8018 gr verloren bei 50° getrocknet: 0,5393 gr H_2O = 14,18%; diese vom Wassergehalt des lufttrockenen Salzes abgezogen restiren 11,89% H_2O, woraus sich für das bei 50° getrocknete Salz: 13,85% H_2O berechnen; die daraus sich ableitende Formel für das

bei 50° getrocknete Salz = $Mn_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O$; dafür berechnet: 13,27% H_2O.

0,616 gr waren nach 20 Minuten völlig gelöst.

Einwirkung neutraler Citratlösung auf die bei 50° getrockneten Salze.

1) Auf Tricalciumphosphat.

Von 0,5274 gr wurde ein grosser Theil gelöst.
100 ccm = 0,2109 gr.
Aus der 1. Bestimmung gefunden: 0,0712 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ 2. „ „ 0,0713 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 41,30% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 52,27% P_2O_5.
„ „ 2. „ 52,34% „

2) Auf Trimagnesiumphosphat.

Von 0,6195 gr setzte sich wieder der grösste Theil in das Doppelsalz $MgNH_4PO_4$ um.
100 ccm = 0,2478 gr.
Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,0541 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0544 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 37,46% gingen in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 37,47% P_2O_5.
„ „ 2. „ 37,53% „

Bei dem vorliegenden Versuch wurde die in Lösung gegangene Phosphorsäure nicht mit Magnesiamixtur, sondern durch Uebersättigen mit Ammoniak bestimmt, da im Filtrate die noch in Lösung befindliche Magnesia mit phosphorsaurem Natron ermittelt wurde, welche,

wenn sich das Trimagnesiumphosphat während der Digestion in das Doppelsalz $Mg\,NH_4\,PO_4$ umgesetzt hatte, gleich einem Drittel der Gesammtmenge von MgO sein musste, welche in der zum Versuch verwendeten Substanz enthalten war.

Gefunden aus dem Filtrate der 1. Bestimmung:
0,0808 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,0291 gr MgO.
Aus dem Filtrate der 2. Bestimmung:
0,0789 gr $Mg_2P_2O_6$ = 0,0284 gr MgO.

Ein Drittel der aus 0,2478 gr = 100 ccm (der zur Bestimmung verwendeten Lösung) berechneten Menge MgO = 0,0261 gr.

3) Auf Trialuminiumphosphat.

Von 0,5006 gr wurde nur ein kleiner Theil gelöst. 100 ccm = 0,2002 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0081 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0079 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 41,39% gingen in Lösung:
Nach der 1. Bestimmung: 6,23% P_2O_5.
„ „ 2. „ 6,08% „

4) Aufgefälltes Triferriphosphat.

Von 0,5117 gr löste sich der grösste Theil auf. 100 ccm = 0,2046 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0976 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0978 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 34,62% gingen in Lösung:
Nach der 1. Bestimmung: 87,46% P_2O_5.
„ „ 2. „ 88,30% „

5) Auf Erlenmeyers Triferriphosphat.

Da, wie schon erwähnt, durch die Einwirkung einer ammoniakalischen Citratlösung auf das luft-trockene Salz mehr Phosphorsäure gelöst wurde als durch neutrale, so nahm man hier von der Anwendung letzterer Umgang und liess eine ammoniakalische Citratlösung einwirken, worüber später berichtet wird.

6) Auf Triferriferrophosphat.

Von 0,497 gr wurde nur ein kleiner Theil gelöst.
100 ccm = 0,1988 gr.
Aus der 1. Bestimmung gefunden: 0,0126 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ 2. „ „ 0,0125 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 29,88% gingen in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 13,56% P_2O_5.
„ „ 2. „ 13,45% „

Der Rest des ungelösten Salzes hatte sich in der zur Analyse nicht verwendeten Lösung nach 2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gelöst.

7) Auf Trimanganophosphat.

Von 0,5009 gr setzte sich ein Theil in das Doppelsalz $MnNH_4PO_4$ um.
100 ccm = 0,2003 gr.
Aus der 1. Bestimmung gefunden: 0,0328 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ 2. „ „ 0,0329 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 34,71% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 30,16% P_2O_5.
„ „ 2. „ 30,25% „

Wie aus den Analysen zu ersehen, wurde bei der Behandlung von Erlenmeyers Triferriphosphat mit neutraler Citratlösung mehr Phosphorsäure gelöst, als bei saurer; es schien desshalb interessant auch die Einwirkung einer ammoniakalischen Citratlösung auf genanntes Phosphat zu untersuchen; die sich hiebei ergebenden Resultate gaben Veranlassung, die Versuche mit letztgenanntem Reagens auch noch auf einige andere Phosphate auszudehnen, deren Ergebniss in Folgendem mitgetheilt werden soll.

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf folgende Salze.

1) Auf lufttrockenes Erlenmeyer'sches Triferriphosphat.

Von 0,5090 gr löste sich nur ein kleiner Theil.
100 ccm = 0,2036 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0246 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0249 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das lufttrockene Salz berechneten Menge P_2O_5 = 36,22% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 21,31% P_2O_5.
„ „ 2. „ 21,56% „

Im Filtrate von der phosphorsauren Ammonmagnesia wurde zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen der gelösten Phosphorsäure und dem in Lösung gegangenen Eisen, das letztere bestimmt.
Im Filtrate von der 1. Bestimmung gefund.: 0,017 gr Fe_2O_3, entsprechend: 0,0150 gr P_2O_5.
Im Filtrate von der 2. Bestimmung gef.: 0,0165 gr Fe_2O_3, entsprechend: 0,0146 gr P_2O_5.

Die aus der gefundenen pyrophosphorsauren Magnesia berechnete Menge P_2O_5 beträgt:

Nach der 1. Bestimmung: 0,0157 gr.
„ „ 2. „ 0,0159 gr.

Das Eisen war also im Verhältniss zur Phosphorsäure wie $Fe_2O_3 : P_2O_5$.

2) Auf bei 50° getrocknetes Erlenmeyer'sches Triferriphosphat.

Von 0,6435 gr wurde nur ein Theil gelöst.
100 ccm = 0,2574 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0211 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0212 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das bei 50° getrocknete Salz berechneten Menge P_2O_5 = 37,6% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 13,93% P_2O_5.
„ „ 2. „ 13,98% „

3) Auf lufttrockenes Tricalciumphosphat.

Von 0,5050 gr wurde nur wenig gelöst.
100 ccm = 0,2020 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0309 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0311 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel des lufttrockenen Salzes berechneten Menge P_2O_5 = 40,61% gingen in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 24,08% P_2O_5.
„ „ 2. „ 24,23% „

4) Auf lufttrockenes Trimagnesiumphosphat.

Wegen des grossen Wassergehaltes dieses Salzes wurden auch hier die Verhältnisse zwischen der zu verwendenden Salzmenge und der zuzufügenden Citratlösung in derselben Weise abgeändert, wie bei der Einwirkung neutraler Citratlösung auf das lufttrockene Salz.

Von 0,6430 gr wurde nur ein kleiner Theil gelöst.
100 ccm = 0,2532 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0195 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0186 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel des lufttrockenen Salzes berechneten Menge P_2O_5 = 22,82% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 21,56% P_2O_5.
„ „ 2. „ 20,55% „

5) Auf lufttrockenes Trialuminiumphosphat.

0,500 gr waren nach 25 Minuten vollständig gelöst.

6) Auf bei 50° getrocknetes Trialuminiumphosphat.

0,5012 gr hatten sich nach 25 Minuten vollständig gelöst.

Um Tricalciumphosphat in eine gegen die Einwirkung der verschiedenen Citratlösungen möglichst widerstandsfähige Form überzuführen wurde dasselbe geglüht und in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen mit den verschiedenen Agentien digerirt.

1) Einwirkung saurer Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat.

Von 0,5055 gr wurde der grösste Theil gelöst.
100 ccm = 0,2022 gr.
Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,1336 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,1327 gr „
Vom Gesammtgehalt der durch die Analyse des Salzes gefundenen Menge P_2O_5 = 45,17% gingen in Lösung:

Nach der 1. Bestimmung: 93,55% P_2O_5.
„ „ 2. „ 92,91% „

2) Einwirkung neutraler Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat.

Von 0,500 gr wurde ein Theil gelöst.
100 ccm = 0,2 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0450 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0452 gr „
Vom Gesammtgehalt = 45,17% P_2O_5 wurden gelöst:
Nach der 1. Bestimmung: 31,85% P_2O_5.
„ „ 2. „ 31,99% „

3) Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat.

Von 0,5048 gr wurde nur ein kleiner Theil gelöst. 100 ccm = 0,2019 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0142 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0145 gr „
Vom Gesammtgehalt = 45,17% P_2O_5 gingen in Lösung:
Nach der 1. Bestimmung: 9,94% P_2O_5.
„ „ 2. „ 10,16% „

Im Laufe dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von Gruppe und Tollens*, worin diese Chemiker verschiedene Gründe gegen die Anwendung einer Lösung von citronensaurem Ammon zur Bestimmung der bodenlöslichen Phosphorsäure geltend machen. Unter Anderem führen sie an, dass genanntes Reagens bei Gegenwart von Magnesia leicht phosphorsaures Ammoniummagnesium ungelöst lassen kann — dass es, wenn es in verschiedener Quantität auf Phosphate einwirkt, verschiedene Quantitäten Phosphorsäure aus den letzteren extrahirt, — ferner, dass die Wirkung eine verschiedene sei, je nachdem es neutral schwach oder stark ammoniakalisch ist, — weiterhin heben sie die Kostspieligkeit der Bereitung und Anforderung einer Digestions-Temperatur von 30 - 40° hervor. — Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln

* Berliner Berichte 1881 Nr. 6 S. 756.

glauben sie in einer $^1/_4$procentigen Citronensäurelösung ein geeignetes Reagens zur Bestimmung der bodenlöslichen Phosphorsäure gefunden zu haben, zu dessen Gunsten sie anführen, dass es Dicalciumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur in 5 - - 10 Minuten löse, fast ebenso phosphorsaures Ammoniummagnesium; phosphorsaures Eisen- und Aluminiumphosphat stark angreife und von Tricalciumphosphat wechselnde Mengen, je nach der Bereitung des Salzes löse. Die Wirkung der $^1/_4$procentigen Lösung sei eine recht gleichmässige und letztere so schwach sauer, dass sie kaum schmeckt, und in der That ihre Wirkung mit der Monate lang fortgesetzten Wirkung des im Boden vorhandenen Kohlensäure haltenden Wassers zu vergleichen sein möchte.

In Folgendem werden nun einige Versuche mit der $^1/_4$procentigen Citronensäurelösung, zum Vergleich mit der Wirkung der übrigen Citronensäurepräparate mitgetheilt. Zu 0,5 gr des betreffenden Phosphates wurden (nach Gruppe und Tollens) 200 ccm Citronensäurelösung gegeben, das Gemisch eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in einem 250 ccm fassenden Kölbchen digerirt, nach dieser Zeit bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, die Lösung filtrirt und im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt.

Einwirkung $^1/_4$procentiger Citronensäurelösung

1) auf lufttrockenes Tricalciumphosphat.

Von 0,5238 gr wurde der grösste Theil gelöst.
100 ccm = 0,2095 gr.

Da zu befürchten war, dass in der Lösung beim Fällen mit Magnesiamixtur, wegen des geringen Gehaltes an citronensaurem Ammon (200 ccm der Lösung enthalten nur 0,5 gr Citronensäure, während in 50 ccm saurer Citratlösung 10,45 gr Citronensäure enthalten

sind), Kalk mitausgefallen sei, wurde der noch feuchte Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia in Salpetersäure gelöst, und hierin die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,1116 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,1115 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das lufttrockene Salz berechneten Menge P_2O_5 = 40,61% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 83,89% P_2O_5.
„ „ 2. „ 83,79% P_2O_5.

2) Auf geglühtes Tricalciumphosphat.

Von 0,5762 gr wurde ein grosser Theil gelöst.

Die Analyse wurde wie beim vorhergehenden Versuche ausgeführt.

100 ccm = 0,2304 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0868 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0869 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Analyse des Salzes gefundenen Menge P_2O_5 = 45,17% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 53,33% P_2O_5.
„ „ 2. „ 53,39% „

3) Auf lufttrockenes Trimagnesiumphosphat.

0,4295 gr waren nach 15 Minuten vollständig gelöst.

4) Auf gefälltes lufttrockenes Triferriphosphat.

Von 0,4553 gr löste sich nur ein kleiner Theil.

100 ccm = 0,1821 gr.

In der filtrirten Lösung wurde die Phosphorsäure direct mit Magnesiamixtur zu fällen versucht; mit der phosphorsauren Ammonmagnesia fiel jedoch alles Eisen aus; (im Filtrate konnte mit Schwefelammonium kein

Eisen nachgewiesen werden); der Niederschlag wurde desshalb in Salzsäure gelöst, etwa 20 ccm saurer Citratlösung zugegeben, um das Eisen in Lösung zu halten, und nach erfolgtem Uebersättigen mit Ammoniak mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure gefällt; der Niederschlag war jetzt vollständig weiss und konnte hierin nach dem Glühen und Wägen kein Eisen mehr nachgewiesen werden.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0154 gr $Mg_2P_2O_7$.

„ „ „ 2. „ 0,0155 gr „

Vom Gesammtgehalt der aus der Formel für das lufttrockene Salz berechneten Menge P_2O_5 = 30,60% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung = 17,64% P_2O_5.

„ „ 2. „ = 17,77% „

Versuche, welche Professor Erlenmeyer mit im Handel vorkommenden citratlöslichen Phosphaten anstellte, hatten ergeben, dass bei einer Digestionszeit von 5 Stunden eine erheblich grössere Menge von Phosphorsäure in Lösung ging, als bei einstündiger Digestion, dass aber bei Erhöhung der Digestionszeit auf 10 Stunden nicht mehr Phosphorsäure gelöst wurde als bei einer Digestion von 5 Stunden. — Diesbezügliche Versuche unternahm ich nun auch mit lufttrockenem und geglühtem Tricalciumphosphat, um zu sehen, ob sich auch hier gleiche Verhältnisse, wie bei dem Dicalciumphosphat ergeben. —

Einwirkung neutraler Citratlösung auf lufttrockenes Tricalciumphosphat bei einstündiger Digestion.

Wie aus den Seite 25 mitgetheilten Bestimmungen zu ersehen, wurde vom Gesammtgehalt der Phosphorsäure gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 55,06% P_2O_5.

„ „ 2. „ 55,50% „

Einwirkung neutraler Citratlösung auf lufttrockenes Tricalciumphosphat bei fünfstündiger Digestion.

0,5822 gr waren nach $3^1/_2$ Stunden vollständig gelöst.

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf lufttrockenes Tricalciumphosphat bei einstündiger Digestion.

Nach den Seite 35 mitgetheilten Bestimmungen wurde von der Gesammtphosphorsäure gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 24,08% P_2O_5.
„ „ 2. „ 24,23% „

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf lufttrockenes Tricalciumphosphat bei fünfstündiger Digestion.

Von 0,5115 gr wurde nur ein Theil gelöst.
100 ccm = 0,2046 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0337 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0340 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel des lufttrockenen Salzes berechneten Menge P_2O_5 = 40,61% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 25,92% P_2O_5.
„ „ 2. „ 26,15% „

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf lufttrockenes Tricalciumphosphat bei zehnstündiger Digestion.

Von 0,5110 gr wurde ein Theil gelöst.
100 ccm = 0,2044 gr.
Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,0350 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0367 gr „

Vom Gesammtgehalt = 40,61% P_2O_5 wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 26,93% P_2O_5.
„ „ 2. „ 27,43% „

Einwirkung neutraler Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat bei einstündiger Digestion.

Nach den Seite 37 mitgetheilten Versuchen wurden vom Gesammtphosphorsäuregehalt gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 31,85% P_2O_5.
„ „ 2. „ 31,99% „

Einwirkung neutraler Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat bei fünfstündiger Digestion.

Von 0,500 gr wurden erhebliche Mengen gelöst.
100 ccm = 0,200 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0526 gr $Mg_2P_2O_7$.
Vom Gesammtgehalt = 45,17% P_2O_5 wurden gelöst: 37,23% P_2O_5.

Einwirkung neutraler Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat bei zehnstündiger Digestion.

Von 0,5072 gr wurde ein grosser Theil gelöst.
100 ccm = 0,2028 gr.
Gefunden nach der 1. Bestimmung: 0,0586 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0586 gr „
Vom Gesammtgehalt der Phosphorsäure = 45,17% wurden gelöst:

Nach beiden Bestimmungen: 40,93% P_2O_5.

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat bei einstündiger Digestion.

Nach den Seite 37 angeführten Versuchen wurde von der Gesammtphosphorsäure gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 9,94% P_2O_5.
„ „ 2. „ 10,16% „

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat bei fünfstündiger Digestion.

Verwendete Substanz: 0,5015 gr.
100 ccm = 0,2006 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0239 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0239 gr „
Vom Gesammtgehalt der Phosphorsäure = 45,17% P_2O_5 wurden gelöst:
Nach beiden Bestimmungen: 16,84% P_2O_5.

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf geglühtes Tricalciumphosphat bei zehnstündiger Digestion.

Verwendete Substanz: 0,5277 gr.
100 ccm = 0,2110 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0269 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0266 gr „
Vom Gesammtgehalt der Phosphorsäure = 45,17% P_2O_5 wurden gelöst:
Nach der 1. Bestimmung: 18,02% P_2O_5.
„ „ 2. „ 17,84% „

Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, zeigt das Tricalciumphosphat bei den verschiedenen Digestionszeiten ein anderes Verhalten, als das Dicalciumphosphat; immerhin ist jedoch die Menge der gelösten Phosphorsäure bei fünfstündiger Digestion bedeutend grösser als bei einstündiger, während bei einer Digestionszeit von 10 Stunden im Verhältniss nur wenig mehr Phosphorsäure gelöst wird, als bei der von 5 Stunden.

Durch die Güte des Herrn Professor Erlenmeyer wurde mir ein metallärmeres Phosphat zur Behandlung mit den verschiedenen Citronensäurepräparaten überlassen, nämlich Monodiferriphosphat oder sogenanntes Winkler'sches Salz, das bekanntlich aus einer Lösung von Triferriphosphat in concentrirter Phosphorsäure ausfällt* oder nach Erlenmeyer** beim Verdunsten

* Buchners Repertorinm für Pharmacie 38, 197.
** Annalen der Chemie 194, 188.

einer Lösung von Triferriphosphat, resp. von Eisenhydroxyd oder Eisenoxyd in Phosphorsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure erhalten wird.

In dem mit Aether extrahirten und über Schwefelsäure getrockneten Salze wurde die Phosphorsäure und das Wasser bestimmt.

0,3145 gr des Salzes in Salpetersäure gelöst ergaben nach der Molybdänmethode: 0,2442 gr $Mg_2P_2O_7$ = 49,66% P_2O_5.

In 0,3002 gr wurde unter Zugabe von Magnesiumoxyd um einen Verlust an Phosphorsäure durch das Glühen zu vermeiden, das Wasser bestimmt.

Glühverlust = 0,0668 gr = 22,25% H_2O; hieraus resultirt für das exsiccatortrockene Salz die Formel:

$(Fe_2O_3)\ (P_2O_5)_2 + 7\ H_2O$; hiefür berechnet:

22,10% H_2O und 49,82% P_2O_5.

Einwirkung saurer Citratlösung auf exsiccatortrockenes Winkler'sches Salz.

Von 0,5102 gr wurde ein grosser Theil gelöst.
100 ccm = 0,2040 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0655 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0656 gr „

Vom Gesammtgehalt der für die Formel des exsiccatortrockenen Salzes berechneten Menge Phosphorsäure = 49,82% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 41,20% P_2O_5.
„ „ 2. „ 41,26% „

Einwirkung neutraler Citratlösung auf exsiccatortrockenes Winkler'sches Salz.

Von 0,5171 gr ging ein grosser Theil in Lösung.
100 ccm = 0,2068 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0677 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0680 gr „

Vom Gesammtgehalt an Phosphorsäure = 49,82% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 42,03% P_2O_5.
„ „ 2. „ 42,19% „

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf exsiccatortrockenes Winkler'sches Salz.

Von 0,5128 gr wurde der grösste Theil gelöst.
100 ccm = 0,2051 gr.
Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,1178 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,1176 gr „

Vom Gesammtphosphorsäuregehalt = 49,82% P_2O_5 wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 73,72% P_2O_5.
„ „ 2. „ 73,60% „

Das Winkler'sche Salz wurde ebenfalls bei 50 bis zu constantem Gewichte getrocknet, wobei es jedoch nur einen äusserst geringen Theil seines Wassers verlor. 2,4057 gr gaben 0,0137 gr H_2O ab = 0,57%; — nach Abzug vom Wassergehalt des exsiccatortrockenen Salzes bleiben 21,68% H_2O, woraus sich für das bei 50° getrocknete Salz 21,80% H_2O berechnen. — Da der Unterschied zwischen dem exsiccatortrockenen (22,25% H_2O) und dem bei 50° getrockneten Salze bezüglich des Wassergehaltes zu gering ist, um für letzteres eine neue Formel aufzustellen, so wurde bei den folgenden Versuchen zur Berechnung der in Lösung gegangenen Phosphorsäure, die aus der Formel für das exsiccatortrockene Salz berechnete Procentzahl ebenfalls zu Grunde gelegt.

Einwirkung saurer Citratlösung auf bei 50° getrocknetes Winkler'sches Salz.

Verwendete Substanz: 0,5012 gr.
100 ccm = 0,2004 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0616 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0617 gr „

Vom Gesammtgehalt der Phosphorsäure = 49,82% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 39,46% P_2O_5.
„ „ 2. „ 39,52% „

Einwirkung neutraler Citratlösung auf bei 50° getrocknetes Winkler'sches Salz.

Von 0,5018 gr wurde ein grosser Theil gelöst.
100 ccm = 0,2007 gr.

Gefunden aus der 1. Bestimmung: 0,0651 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ „ 2. „ 0,0653 gr „

Vom Gesammtphosphorsäuregehalt = 49,82% wurden gelöst:

Nach der 1. Bestimmung: 41,62% P_2O_5.
„ „ 2. „ 41,75% „

Einwirkung ammoniakalischer Citratlösung auf bei 50° getrocknetes Winkler'sches Salz.

0,5021 gr lösten sich zum grössten Theile auf.
100 ccm = 0,2008 gr.

Aus der 1. Bestimmung gefunden: 0,1151 gr $Mg_2P_2O_7$.
„ „ 2. „ „ 0,1151 gr „

Vom Gesammtgehalt der Phosphorsäure = 49,82% wurden nach beiden Bestimmungen gelöst:

73,58% P_2O_5.

Aus den in Obigem mitgetheilten Versuchsresultaten geht hervor:

1) dass sich auch die Trimetallphosphate in erheblicherer Menge, als man bisher annahm in den Citronensäurepräparaten auflösen,
2) dass die Löslichkeit genannter Phosphate mit Verringerung ihres Wassergehaltes abnimmt,

3) dass von den verschiedenen Ammoniumscitratlösungen die des Diammoniumcitrates von allen Trimetallphosphaten, mit Ausnahme des Erlenmeyer'schen Triferriphosphates, und des Trialuminiumphosphates die relativ grössten Procentmengen der Phosphorsäure löst,

4) dass zwischen der lösenden Wirkung der neutralen und der ammoniakalischen Citratlösung ein bemerkenswerther Unterschied zu Tage tritt.

Während Tricalciumphosphat von ammoniakalischer Citratlösung in geringerer Menge gelöst wird als von neutraler, verhalten sich Erlenmeyers Triferriphosphat und Trialminiumphosphat gerade umgekehrt,

5) dass die Löslichkeit der Trimetallphosphate auf der Bildung von phosphorsaurencitronensauren Ammoniumsalzen zu beruhen scheint, z. B.

$$\begin{matrix} PO_4 \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup Ca \\ \diagdown Ca \end{matrix} \\ PO_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown\!\!\diagdown Ca \end{matrix} \end{matrix} + (NH_4)_3\, C_6H_5O_7$$

$$= \begin{matrix} NH_4\, PO_4 \begin{matrix} \diagup Ca \\ \diagdown Ca \end{matrix} \\ NH_4\, PO_4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown Ca \end{matrix} \end{matrix} \diagup C_6H_5O_7NH_4$$

oder:

$$\begin{matrix} PO_4 \equiv Fe \\ \quad\quad\quad | \\ PO_4 \equiv Fe \end{matrix} + (NH_4)_3\, C_6H_5O_7$$

$$= \begin{matrix} NH_4PO_4 = Fe \\ \quad\quad\quad\quad \\ NH_4PO_4 = Fe \end{matrix} \Big\rangle C_6H_5O_7NH_4$$

von denen die Calciumverbindungen in ammoniakalischem Wasser weniger löslich sind als in reinem, dagegen die Ferri- und Aluminium-Salze sich leichter in ammoniakalischem als in reinem Wasser lösen; in letzterem Falle bilden sich vielleicht ammoniakreichere basische Doppel-Doppelsalze, wie z. B.

$$\begin{matrix} PO_4 \equiv Fe \\ | \\ PO_4 \equiv Fe \end{matrix} + (NH_4)_3\,C_6H_5O_7 + 2\,NH_4OH$$

$$= \begin{matrix} (NH_4)_2\,PO_4 - Fe(OH) \\ | \qquad\qquad \diagdown C_6H_5O_7NH_4 \\ (NH_4)_2\,PO_4 - Fe(OH) \end{matrix}$$

welche, wie verschiedene basische Eisenchloride in Wasser leicht löslich sind.

Citronensauresphosporsaures Ammoniummagnesium und Mangan-Salze scheinen sich leicht zu spalten in citronensaures- und phosphorsaures-Ammoniummagnesium:

$$\begin{matrix} NH_4\,PO_4 \diagdown Mg \diagdown \\ \qquad\qquad\quad Mg \qquad C_6H_5O_7NH_4 \\ NH_4\,PO_4 \diagup Mg \diagup \end{matrix}$$

$$= MgNH_4\,C_6H_5O_7 + 2\,MgNH_4\,PO_4$$

von welchen die ersteren in Wasser löslich sind, während die letzteren niederfallen.

Zum Schluss sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass sich zwar das Eisen, aber nicht das Mangan aus der Ammoniumcitratlösung durch Schwefelammonium fällen lässt. Versetzt man eine Manganchlorürlösung mit Ammoniumcitrat und dann mit Schwefelammonium, so entsteht nicht die geringste Trübung; das Mangan verhält sich also wie (nach Beilstein*) das Nickel.

* Berliner Berichte 11, 1717.

Uebersichts-Tabelle

über die von den verschiedenen Citronensäurepräparaten in Lösung gebrachten Procentmengen der in den untersuchten Phosphaten enthaltenen P_2O_5.

	saure Citratlösung	neutrale Citratlösung	ammoniakalische Citratlösung	Citronensäurelösung
Einwirkung auf die lufttrockenen Salze.				
1) Tricalciumphosphat: 5 $Ca_3(PO_4)_2$ + 11 H_2O.	gelöst nach 40 Min.	55,06% 55,50%	24,08% 24,23%	83,89% 83,79%
2) Trimagnesiumphosphat: $Mg_3(PO_4)_2$ + 20 H_2O.	gelöst nach 10 Min.	74,10% 74,67%	21,56% 20,55%	gelöst nach 15 Min.
3) Trialuminiumphosphat: $Al_2(PO_4)_2$ + 9 H_2O.	3,08% 2,88%	6,57% 6,86%	gelöst nach 25 Min.	—
4) Gefälltes Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2$ + 9 H_2O.	gelöst nach 35 Min.	gelöst nach 55 Min.	—	17,61% 17,77%
5) Erlenmeyers Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2$ + 5 H_2O.	4,91% 4,69%	5,79% 5,79%	21,31% 21,56%	—
6) Triferriferrophosphat: $(Fe_2O_3)_4(FeO)_6(P_2O_5)_5$ + 40 H_2O.	gelöst nach 30 Min.	59,49% 59,60%	—	—
7) Trimanganophosphat: $Mn_3(PO_4)_2$ + 7 H_2O.	gelöst nach 10 Min.	53,35% 53,25%	—	—
8) Winklersches Salz*: $Fe_2O_3(P_2O_5)_2$ + 7 H_2O.	41,20% 41,26%	42,03% 42,19%	73,72% 73,60%	—
Einwirkung auf die bei 50° getrockneten Salze.				
1) Tricalciumphosphat: 8 $Ca_3(PO_4)_2$ + 15 H_2O.	gelöst nach 45 Min.	52,27% 52,34%	—	—
2) Trimagnesiumphosphat: 2 $Mg_3(PO_4)_2$ + 13 H_2O.	gelöst nach 30 Min.	37,47% 37,53%	—	—
3) Trialuminiumphosphat: 2 $Al_2(PO_4)_2$ + 11 H_2O.	Spuren gelöst	6,23% 6,08%	gelöst nach 25 Min.	—
4) Gefälltes Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2$ + 6 H_2O.	gelöst nach 45 Min.	87,46% 88,30%	—	—
5) Erlenmeyers Triferriphosphat: $Fe_2(PO_4)_2$ + 4,2 H_2O.	2,51% 2,63%	—	13,93% 13,98%	—
6) Triferriferrophosphat: $(Fe_2O_3)_4(FeO)_6(P_2O_5)_5$ + 33 H_2O.	gelöst nach 50 Min.	13,56% 13,45%	—	—
7) Trimanganophosphat: $Mn_3(PO_4)_2$ + 3 H_2O.	gelöst nach 20 Min.	30,16% 30,25%	—	—
8) Winklersches Salz: $Fe_2O_3(P_2O_5)_2$ + 7 H_2O.	39,46% 39,52%	41,62% 41,75%	73,58% 73,58%	—
Einwirkung auf geglühtes Tricalciumphosphat.				
Tricalciumphosphat: $Ca_3(PO_4)_2$.	93,55% 92,91%	31,85% 31,99%	9,94% 10,16%	53,33% 53,39%

Versuche über verschiedene Digestionszeiten des lufttrockenen Tricalciumphosphates.

	1 Stunde	5 Stunden	10 Stunden
1) mit neutraler Citratlösung.	55,06% 55,50%	gelöst nach 3 1/2 Std.	—
2) mit ammoniakalischer Citratlösung.	24,08% 24,23%	25,92% 26,15%	26,93% 27,43%

Versuche über verschiedene Digestionszeiten des geglühten Tricalciumphosphates.

	1 Stunde	5 Stunden	10 Stunden
1) mit neutraler Citratlösung.	31,85% 31,99%	37,23%	40,93%
2) mit ammoniakalischer Citratlösung.	9,94% 10,16%	16,84%	18,02% 17,84%

* Exsiccatortrocken.

Druck der Dr. Wild'schen Buchdruckerei (Gebr. Parcus) in München.